

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-307844

(43)Date of publication of application : 15.12.1988

(51)Int.Cl.

C07C 69/54  
C08F 20/20

(21)Application number : 62-141711

(71)Applicant : HAKUSUI KAGAKU KOGYO KK  
NAADE KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 06.06.1987

(72)Inventor : MATOBA YASUHIRO  
OKABAYASHI TAKUJI  
ARAKAWA MORIMASA

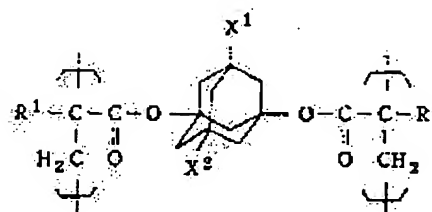
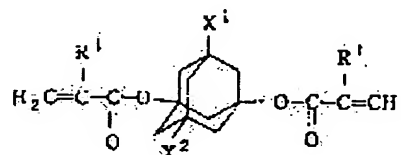
## (54) ADAMANTYL DIACRYLATE OR DIMETHACRYLATE DERIVATIVE AND POLYMER COMPRISING SAID DERIVATIVE AS POLYMER COMPONENT

## (57)Abstract:

NEW MATERIAL:A compound shown by formula I (R1 is H or lower alkyl; X1 and X2 are halogen or OH).

EXAMPLE: 5,7-Dibromoadamantyl-1,3-dimethacrylate.

USE: A component for polymerizing a polymer or copolymer which has excellent heat resistance, light transmission properties, light refractive index, impact resistance and low shrinkage and a polymerization unit shown by formula II in the molecule. Polymers obtained by light polymerization method are useful as colorless plastic lenses having high light transmission and as other optical materials.

PREPARATION: Adamantane is reacted with a halogen in the presence of AlCl<sub>3</sub>, etc., the prepared tetrahalide is reacted with conc. sulfuric acid in the presence of sulfuric acid, etc., tetrahydroxylated, then reacted with acetic anhydride in the presence of sulfuric acid, etc., under heating, tetraacetoxylated, then hydrolyzed, further halogenated with a halogenating agent and finally reacted with (meth)acrylic acid in the presence of an acid catalyst under heating to give a compound shown by formula I.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-307844

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>C 07 C 69/54  
C 08 F 20/20

識別記号

MMV

庁内整理番号

B-6917-4H  
8620-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)12月15日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全11頁)

⑭ 発明の名称 アダマンチルジアクリレートもしくはジメタクリレート誘導体および該誘導体を重合成分とする重合体

⑯ 特 願 昭62-141711

⑰ 出 願 昭62(1987)6月6日

⑱ 発 明 者 的 場 康 浩 大阪府堺市百舌鳥梅北町3丁目25番105号  
 ⑱ 発 明 者 岡 林 卓 治 大阪府吹田市山手町1丁目21番8号  
 ⑱ 発 明 者 荒 川 守 正 大阪府大阪市西淀川区千舟2丁目14番16号 株式会社ナード研究所内  
 ⑲ 出 願 人 白水化学工業株式会社 大阪府大阪市大淀区豊崎3丁目9番7号  
 ⑲ 出 願 人 株式会社 ナード研究 大阪府大阪市西淀川区千舟2丁目14番16号 所  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 植木 久一 外1名

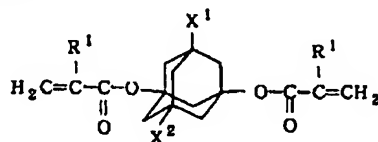
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

アダマンチルジアクリレートもしくはジメタクリレート誘導体および該誘導体を重合成分とする重合体

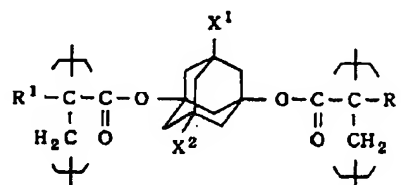
## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式で示されることを特徴とするアダマンチルジアクリレートもしくはジメタクリレート誘導体。



[式中 R<sup>1</sup> は水素または低級アルキル基、  
X<sup>1</sup> ~ X<sup>2</sup> は同一もしくは異なってハロゲン  
または水酸基を意味する。]

(2) 分子中に下記一般式で示される重合単位を有することを特徴とする重合体。



[式中 R<sup>1</sup> は水素または低級アルキル基、  
X<sup>1</sup> ~ X<sup>2</sup> は同一もしくは異なってハロゲン  
または水酸基を意味する。]

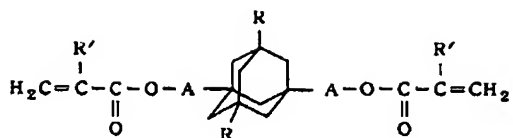
## 3. 発明の詳細な説明

## [産業上の利用分野]

本発明は新規なアダマンチルジアクリレートもしくはジメタクリレート誘導体および該誘導体を重合成分として含有する耐熱性及び光学的特性等のすぐれた重合体に関するものである。

## [従来の技術]

ある種のアダマンタン不飽和エステル誘導体はすでに公知であり、たとえば特公昭57-500788号公報には下記の一般式で示されるアダマンチルジ(メタ)アクリレートが開示されている。



〔式中、Rは水素またはメチルからなる群から選ばれる基であり；R'は水素又はメチルからなる群から選ばれる基であり；そしてAはシグマ結合；又は式(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)。(式中、nは1ないし4の整数である)を満足する基であるか；又はフェニレンであるか；又はフェニレンのアルキル誘導体のいずれかである〕

このアダマンチルジ(メタ)アクリレート为主要モノマー成分とする重合体は優れた耐熱性を有しているばかりでなく、硬度が高く且つ耐衝撃性や耐塩素系溶剤性にも優れており、更には有機ガラス(例えば、ポリメタクリレートやポリカーボネートなど)に対する接着性も良好であるところから、有機ガラス保護用被膜形成材としての有効

く、高レベルの光透過性と大きな光屈折率を有しているため、プラスチックレンズの性能向上を図るうえで大きな期待が寄せられている。

#### 〔発明の目的〕

ところがアダマンタン不飽和エステル誘導体は比較的新しい重合性単量体であって、その製造方法も確立している訳ではなく、重合性モノマーとしての反応性改善あるいは重合体としての物性改善等を含めて今後の研究に負うところが大きい。

本発明者らはかねてより各種プラスチック材料の性能改善及び新用途開発に主眼を置いて研究を行なっているが、本発明の目的は特にアダマンタン系重合体の前述の様な特徴に着目し、前述のアダマンチルジ(メタ)アクリレート誘導体と同程度の物理的特性を有し、光学的特性、特に屈折率においては前述のアダマンタンジカルボン酸ジアリル重合体を凌駕する特性を発揮し得る様な重合体を与える新規なアダマンタン系モノマーを提供しようとするものである。また本発明の他の目的は新規なアダマンタン系モノマーを重合成分ある

利用が期待されている。

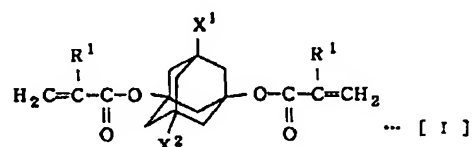
他方、特開昭60-100537号公報には、アダマンタンジカルボン酸ジアリルが開示されており、このアダマンタンジカルボン酸ジアリルを主要モノマー成分とする重合体は、アダマンチルジ(メタ)アクリレート重合体と同程度の物理的強度を有し、更に光屈折率が大きといった特徴を有しているところから、耐熱性プラスチック材料やめがね用レンズをはじめとする色々の光学材料としての有効利用が期待されている。

即ち、例えばプラスチックレンズ用としての用途に注目した場合、従来から汎用されているアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、アリルジグリコールカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂等からなるプラスチックレンズは、ガラスレンズに比べて耐熱性が悪く且つ光屈折率が小さいという欠点を有しているが、上記アダマンタンジカルボン酸ジアリルを主要モノマー成分とするプラスチックレンズは、従来のプラスチックレンズに比べて非常に優れた耐熱性を有しているばかりでな

いは共重合成分として含む、耐熱性、光透過性、光屈折率、耐衝撃性、低収縮性等の優れたアダマンタン系重合体を提供しようとするものである。

#### 〔発明の開示〕

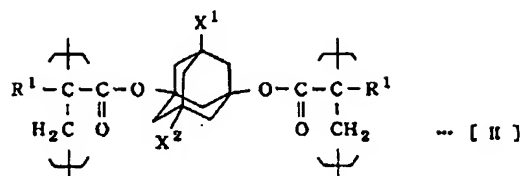
本発明に係るアダマンチルジ(メタ)アクリレート誘導体は、下記一般式〔I〕で示される反応性二重結合2個を有するアダマンタン誘導体からなるところに特徴を有するものである。



〔式中R<sup>1</sup>は水素または低級アルキル基、X<sup>1</sup>～X<sup>2</sup>は同一もしくは異なってハロゲンまたは水酸基である。〕

また本発明に係る重合体は、上記〔I〕式のアダマンタン誘導体を重合成分あるいは共重合成分として重合することによって得られる、分子中に

下記〔Ⅱ〕式で示される重合単位を有するものであるところに要旨が存在する。



〔式中 R¹ は水素または低級アルキル基、  
X¹ ~ X² は同一もしくは異なってハロゲン  
または水酸基である。〕

上記式〔Ⅰ〕、〔Ⅱ〕において低級アルキルとしては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等が挙げられるが、最も一般的なのはメチルである。またハロゲンとしては Br, Cl, I, F が挙げられるが最も好ましいのは Br, Cl である。

上記一般式〔Ⅰ〕で示されるアダマンチルジ(メタ)アクリレート誘導体のうち代表的なものを例示すると下記の通りである。但し本発明の目的物質はこの例示によって限定解釈されるもので

上記(A)~(D)に例示した様なアダマンチルジ(メタ)アクリレート誘導体は、例えば下記(1)~(5)に示す様な反応を経て製造することができる。

#### (1) アダマンタンのテトラハロゲン化

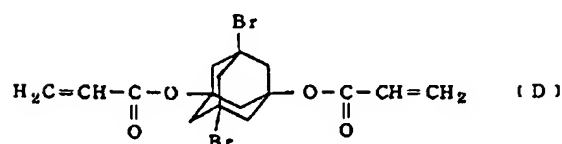
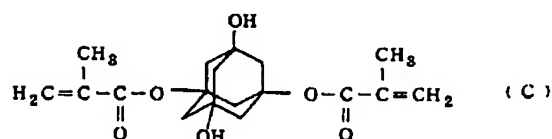
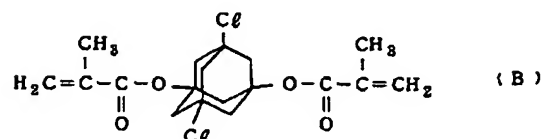
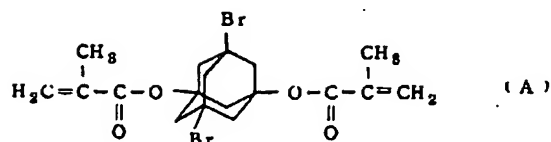
アダマンタンをハロゲン化アルミニウムの存在下でハロゲンと反応させると、テトラハロゲン化物が得られる。

#### (2) テトラハロゲン化物のテトラヒドロキシル化

テトラハロゲン化アダマンタンをたとえば硫酸銀の存在下で濃硫酸と反応させると、テトラヒドロキシアダマンタンが得られる。テトラヒドロキシアダマンタンは水相に溶解しているので、反応液を蒸発乾固させた後エタノール等で抽出すると目的物を得ることができる。

(3) テトラヒドロキシル化物のテトラアセトキシル化 テトラヒドロキシアダマンタンを硫酸あるいはアミンの存在下で無水酢酸と加熱反応させると、容易にテトラアセトキシアダマンタンが得

はない。



られる。

#### (4) テトラアセトキシル化物の部分加水分解

テトラアセトキシアダマンタンは、通常の加水分解剤(たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド等)によって容易に部分加水分解し、ジヒドロキシジアセトキシアダマンタンが得られる。

#### (5) ジヒドロキシジアセトキシアダマンタンのハロゲン化

ジヒドロキシジアセトキシアダマンタンは、ハロゲン化剤(たとえば臭化チオニル、塩化チオニル、三臭化リン等)によって容易にハロゲン化され、ジハロゲノジアセトキシアダマンタンが得られる。

#### (6) ジハロゲノジアセトキシル化物のエステル交換

ジハロゲノジアセトキシアダマンタンを、酸触媒の存在下でアクリル酸またはメタクリル酸と加熱反応せしめ、脱酢酸理論量に達した時点で反応を終了すると、ジハロゲノアダマンチルジ(メ

タ) アクリレートを得ることができる。反応終了後はアルカリで中和した後不溶物及び溶媒を除去し、シリカゲル(クロロホルムで展開)を通すことにより高純度のジハロゲンアダマンチルジ(メタ)アクリレート(目的物)が得られる。

本発明のアダマンチルジ(メタ)アクリレート誘導体はたとえば上記の様な方法によって製造することができるが、本発明では製造方法そのものは一切限定されないので、上記の方法の他、公知の種々の方法を適宜応用して製造することも勿論可能であり、それらは前記一般式[1]の構成要件を満たすものである限りすべて本発明の技術的範囲に含まれる。

この様にして得られるアダマンチルジ(メタ)アクリレート誘導体中のアクリル基またはメタクリル基はラジカル重合活性を有しており、またアダマンタン核に導入された-OH及びハロゲンは通常の水酸基及びハロゲン基としての反応活性を有しているので、種々の有機合成の原料として有効に活用することができるが、最も実用性の高い

された共重合体を得ることができる。この様な共重合性モノマーの種類は特に制限されないが、得られる共重合体を光学材料として利用しようとする場合の好ましい共重合性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらの重合性誘導体、スチレン、酢酸ビニル、アリアルアルコール、塩化ビニル、ビニルシクロヘキセン、ビニルナフタレン等の芳香族もしくは脂肪族のビニル化合物、アルキルアリアルエーテル、更には本発明者が先に開発したアダマンチルモノ(メタ)アクリレート誘導体等の単官能性または多官能性モノマーが非限定的に例示される。

重合または共重合の方法も特に制限されず、たとえばバルク重合、乳化重合、溶液重合、紫外線重合、放射線重合等を適宜選択して採用することができる。

前記一般式[1]で示されるアダマンチルジ(メタ)アクリレート誘導体の単独もしくは共重合体は、従来の光学用プラスチック材料に比べて非常に高い融点を有しており、且つ無色透明で表

面硬度が高く、更には光屈折率が大きいといった数々の特性を有しているので、特にめがね用、コンタクトレンズ用、カメラレンズ用等の各種レンズ類、プリズム類、記録用感光材料、光ファイバー等の光学繊維、ビデオディスク、コンパクトディスク等の光の透過・反射を利用する光学部材の素材として極めて有用である。特にアダマンタン核にハロゲンの導入された誘導体を主原料として得られる重合体の光学特性(特に光透過性及び光屈折率)はとりわけ優れたものであり、光学材料用としての適性は非常に高いものと言える。またこの重合体の耐熱性は勿論重合度等によって変わるが、一般のビニル重合体やアクリル系重合体に比べて融点および表面硬度が高く、且つモノマーが二官能性であるので強度も大きい。従って耐熱性のプラスチック材料あるいは耐熱被膜形成材料としての用途開発も期待される。

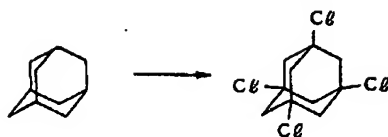
またこのアダマンチルジ(メタ)アクリレート誘導体は単独重合せしめ得るほか、該誘導体の中の2種以上を共重合させることにより、あるいは該誘導体以外の共重合性モノマーと共重合させることにより、用途・目的に応じて物性の更に改善

面硬度が高く、更には光屈折率が大きいといった数々の特性を有しているので、特にめがね用、コンタクトレンズ用、カメラレンズ用等の各種レンズ類、プリズム類、記録用感光材料、光ファイバー等の光学繊維、ビデオディスク、コンパクトディスク等の光の透過・反射を利用する光学部材の素材として極めて有用である。特にアダマンタン核にハロゲンの導入された誘導体を主原料として得られる重合体の光学特性(特に光透過性及び光屈折率)はとりわけ優れたものであり、光学材料用としての適性は非常に高いものと言える。またこの重合体の耐熱性は勿論重合度等によって変わるが、一般のビニル重合体やアクリル系重合体に比べて融点および表面硬度が高く、且つモノマーが二官能性であるので強度も大きい。従って耐熱性のプラスチック材料あるいは耐熱被膜形成材料としての用途開発も期待される。

#### [実施例]

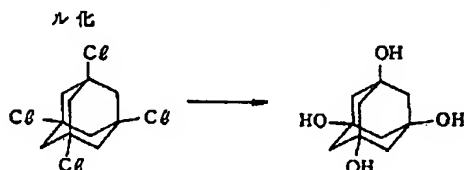
実施例1 (5, 7-ジブロムアダマンチル-1, 3-ジメタクリレートの製造)

## (1-1) アダマンタンのテトラクロル化



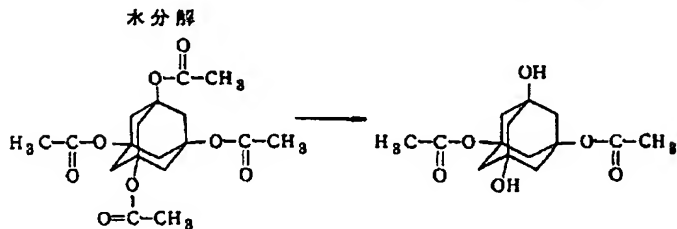
2.2 のガラス製コルベンに四塩化炭素1.0 g、無水塩化アルミニウム34.5 g (0.28モル) 及びアダマンタン88.0 g (0.5 モル) を入れ、攪拌しつつ四塩化炭素の遠流温度 (73 ~ 75 °C) で7時間反応させた。反応終了後吸引濾過し、濾液を20%水酸化ナトリウムで中和した。有機相を除去して粗生成物を得た後n-ヘキサンで再結晶させると、白色粉末状のテトラクロルアダマンタン78.4 g (収率57%、融点190.0 °C) が得られた。

## (1-2) テトラクロルアダマンタンのヒドロキシ



500 ml のガラス製コルベンに、テトラヒドロキシアダマンタン30.0 g (0.15モル)、無水酢酸300 ml (3.2 モル) 及び濃硫酸2 ml を入れ、攪拌しつつ100 °C で5時間反応させた。反応終了後氷水に注ぎ、20%水酸化ナトリウムで中和した後クロロホルムで抽出した。有機層から溶剤を減圧除去すると、テトラアセトキシアダマンタン49.5 g (収率89.7%、融点184.5 °C) が得られた。

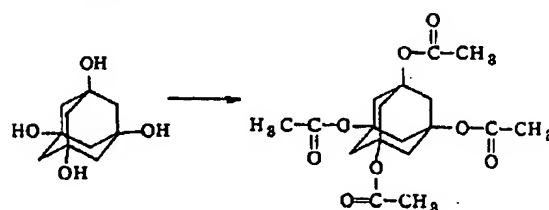
## (1-4) テトラアセトキシアダマンタンの部分加水分解



500 ml のガラス製コルベンに、テトラヒドロキシアダマンタン20.0 g (54.3ミリモル)、テトラヒドロフラン40.0 ml 及びナトリウムメトキシ

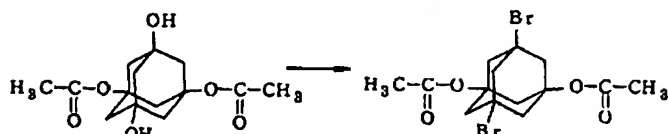
500 ml のガラス製コルベンに、硫酸銀200.0 g (0.84モル)、濃硫酸300 ml 及びテトラクロルアダマンタン50.0 g (0.18モル) を入れ、攪拌しつつ80 °C で4時間反応させた。反応終了後、反応液を氷水に注ぎ、生成する沈殿 (塩化銀) を吸引濾過した後濾液を20%水酸化ナトリウムで中和し、減圧下で蒸発乾固した後、更に120 °C で5時間乾燥を行なった。その後熱エタノール500 ml で3回抽出し、抽出液を合して減圧下にエタノールを除去すると、白色粉末状のテトラヒドロキシアダマンタン33.0 g (収率90%、融点280.0 °C) が得られた。

## (1-3) テトラヒドロキシアダマンタンのアセトキシル化



30.0 g (500ミリモル) を入れ、攪拌しながらテトラヒドロフランの遠流下で30分反応させた。反応終了後吸引濾過し、溶剤を減圧除去すると、5, 7ジヒドロキシアダマンチル-1, 3-ジアセテート3.2 g (収率59.7%) が得られた。

## (1-5) 5, 7-ジヒドロキシアダマンチル-1, 3-ジアセテートの臭素化



100 ml のガラス製コルベンに、5, 7-ジヒドロキシアダマンチル-1, 3-ジアセテート8.0 g (28.2ミリモル) 及び臭化チオニル50.0 g (240.8 ミリモル) を入れ、攪拌しながら90 °C で30分間反応させた。反応終了後、臭化チオニルを減圧下に除去し、残留物にクロロホルム80 ml を加えた。更に残存する臭化チオニルを亜硫酸

ナトリウム（氷水中）で分解した後、有機相を除去して粗生成物を得た。この粗生成物を、クロロホルムを展開剤としてシリカゲルの充填されたカラムに通すと、淡黄色透明の粘稠液11.0g（収率95.1%）が得られた。

この粘稠液は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ分析、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル分析、IRスペクトル分析の結果、5, 7-ジブロムアダマンチル-1, 3-ジアセテートであることが確認された。

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , TMS基準):  $\delta$  1.98 (8H,  $\text{CH}_2$ ), 2.5 ~ 2.58 (12H,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , TMS基準):  $\delta$  21.9 ( $\text{CH}_3$ , q), 41.9 (t), 48.9 (t), 53.9 (C-Br, s), 65.9 (t), 78.2 (C-O, s), 188.9 (C=O, s)

またIRスペクトルは第3図に示す通りであり、 $1740\text{cm}^{-1}$ にエステル基のC=Oに由来するピークが確認される。

(1-6) 5, 7-ジブロムアダマンチル-1, 3-ジアセテートのメタクリル酸エステル

この粘稠液は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ分析、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル分析、IRスペクトル分析の結果、5, 7-ジブロムアダマンチル-1, 3-ジメタクリレートであることが確認された。

$^1\text{H-NMR}$ 及び $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルを第4, 5図に示す。

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , TMS基準):  $\delta$  1.87 (6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.63 (12H), 5.5 (1H), 6.0 (1H)

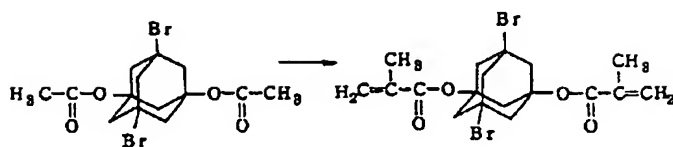
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , TMS基準):  $\delta$  18.0 ( $\text{CH}_3$ , q), 41.8 (t), 48.8 (t), 53.7 (C-Br, s), 58.0 (t), 78.4 (C-O, s), 125.6 (C= $\text{CH}_2$ , t), 138.2 (C= $\text{CH}_2$ , s), 185.3 (C=O, s)

またIRスペクトルは第6図に示す通りであり、 $1720\text{cm}^{-1}$ にエステル基のC=Oに由来するピークが、また $1640\text{cm}^{-1}$ にはC=Cに由来するピークが夫々確認される。

実施例2 (5, 7-ジクロルアダマンチル-1, 3-ジメタクリレート)

5, 7-ジヒドロキシアダマンチル-1, 3-

への変換



水分離器を備えた100mlのガラス製コルベンに、5, 7-ジブロムアダマンチル-1, 3-ジアセテート2.1g (5.1ミリモル)、メタクリル酸12.0g (139.5ミリモル)、硫酸1.2g、トルエン60ml、ヒドロキノン20mgを入れ、撹拌しながらトルエンの還流温度(105~110℃)に加熱し、生成する酢酸を除去しながら約4~5時間エステル交換させた。反応生成物を10%水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、トルエンを減圧除去した。得られた粗生成物を、クロロホルムを展開剤としてシリカゲルの充填されたカラムに通すと、無色透明の粘稠液1.8g (収率76%)が得られた。

ジアセテート2.0g (7.1ミリモル)を原料とし、上記実施例1の(1-5)と同様にして塩化チオニル7.0g (58.8ミリモル)を加えて反応させ、5, 7-ジクロルアダマンチル-1, 3-ジアセテート2.1g (収率92.1%)を得た。次いで水分離器付きガラス製コルベンに、5, 7-ジクロルアダマンチル-1, 3-ジアセテート2.0g (6.2ミリモル)、メタクリル酸12.0g (139.5ミリモル)、硫酸1.2g、トルエン60ml、ヒドロキノン20mgを入れ、実施例1の(1-6)と同様にして撹拌しながら還流温度で約4~5時間反応させると5, 7-ジクロルアダマンチル-1, 3-ジメタクリレートが1.6g (収率77.8%)得られた。

実施例3 (5, 7-ジブロムアダマンチル-1, 3-ジアクリレート)

5, 7-ジブロムアダマンチル-1, 3-ジアセテート2.0g (4.9ミリモル)とアクリル酸13.0g (180.8ミリモル)を用いた以外は実施例1の(1-6)と同様にして反応を行なうと、5, 7-



ージブロムアダマンチル-1, 3-アクリレート  
1.39g (収率85%) が得られた。

#### 実施例4

実施例1で得た5, 7-ジブロムアダマンチル  
-1, 3-ジメタクリレートに、光重合開始剤と  
して0.1重量%の2, 2-ジエトキシアセトフェ  
ノンを溶解したモノマーを、2枚のガラス板とガ  
スケットを組付けてなるモールド中に注入し、高  
圧水銀灯を用いて5~10分間の紫外線照射を行  
なって光硬化させると、無色透明の重合体(A)  
が得られた。

この重合体の物性及び光学特性は、後記第1表  
に示す通りであった。

#### 実施例5

実施例2で得た5, 7-ジクロルアダマンチル  
-1, 3-ジメタクリレートに、光重合開始剤と  
して0.1重量%の2, 2-ジエトキシアセトフェ  
ノンを溶解したモノマーを、実施例4と同様にし  
て紫外線により光硬化させ、重合体(B)を得  
た。

尚第1表に示した評価項目の各試験法は下記の  
通りとした。

屈折率 : アッペの屈折計において、ヨウ化メ  
チレンを接触液に用いて測定

分散率 : アッペの屈折計において、ヨウ化メ  
チレンを接触液に用いて測定

光透過率 : ASTM-D-1003-B1

表面硬度 : JIS-K-5400鉛筆硬度

軟化点 : 熱分析装置を用い、示差熱を測定。

吸水率 : ASTM-D570(100℃-2  
hr)

また参考のため現在めがねレンズ用として最も  
汎用されているジエチレングリコールビスアリル  
カーボネート(米国PPG社製、商品名:CR-  
39)の物性及び光学特性を第1表に併記した。

(以下余



この重合体の物性及び光学特性は後記第1表に  
示す通りであった。

#### 実施例6

実施例1で得た5, 7-ジブロムアダマンチル  
-1, 3-ジメタクリレート70重量部と、共重  
合成分として3, 5, 7-トリブロムアダマンチ  
ルメタクリレート30重量部の混合モノマーに、  
0.1重量%の2, 2-ジエトキシアセトフェノン  
を溶解し、以下実施例4と同様にして光重合を行  
なって無色透明の共重合体(C)を得た。

この重合体の物性及び光学特性は後記第1表に  
示す通りであった。

#### 対照例1

アダマンチルメタクリレートに光重合開始剤  
として、0.1重量%の2, 2-ジエトキシアセト  
フェノンを溶解したモノマーを用い、実施例4と  
同様にして紫外線による光硬化を行なって重合体  
(D)を得た。

この重合体の物性及び光学特性は後記第1表に  
示す通りであった。

第 1 表

評価項目	実施例 No.				従来例
	4	5	6	対照例1	
	(A)	(B)	(C)	(D)	
屈折率 $n_D^{20}$	1.5785	1.5531	1.5820	1.5345	1.498
分散率	42.0%	47.4%	41.3%	47.7%	60.0%
光透過率	92.0%	91.8%	91.5%	92.2%	92.5%
複屈折	無	無	無	無	-
表面硬度	8H	8H	8H	4H	-
軟化点	>300℃	>300℃	>300℃	>220℃	>140℃
吸水率	0.15%	0.18%	0.18%	0.13%	0.2%

\* 25℃×1日

## 〔発明の効果〕

本発明は以上の様に構成されており、その効果を要約すると下記の通りである。

- (1) 本発明のアダマンチルジ(メタ)アクリレート誘導体は優れた反応活性(特に重合活性)を有しており、重合性モノマーとして広汎に利用し得るばかりでなく、他の有用化合物を製造する為の中間物質としても利用できる。
- (2) 本発明のアダマンマンチルジ(メタ)アクリレート誘導体をモノマー成分とする重合体および共重合体は、従来の汎用プラスチック材に比べて耐熱性や表面硬度に優れており、また耐衝撃性も良好であるので、耐熱、硬質のプラスチック材料として各種の成形体、注型体、表面保護材(コーティング材)等に幅広く利用することができる。また本発明の重合体は組合せる共重合性モノマーの種類や共重合組成を変えることによって任意の物性を与えることができる。

るので、その適用範囲は更に拡大される。更に本発明の重合体または共重合体はカーボンファイバー、ガラスファイバー等の繊維状充填材、またはシリカ、アルミナ、炭酸カルシウム等の無機質充填材と併用することにより、強度、耐熱性、寸法安定性の一段と優れた複合材料として活用することもできる。

- (3) 本発明の重合単位を含む重合体および共重合体は、光透過性、屈折率等において非常に優れた光学特性を有しているので、めがね用、コンタクトレンズ用、カメラレンズ用等のレンズ類、プリズム類、記録用感光材料、光ファイバー等の光学繊維材料、ビデオディスクやコンパクトディスク等のディスク類等の光学用材料として実用価値はすこぶる大きい。

## 4. 図面の簡単な説明

第1、2、4、5図は実施例で得たアダマンチルジ(メタ)アクリレート誘導体のNMRスペク

トル、第3、6図は同誘導体のIRスペクトルである。

出願人 白水化学工業株式会社

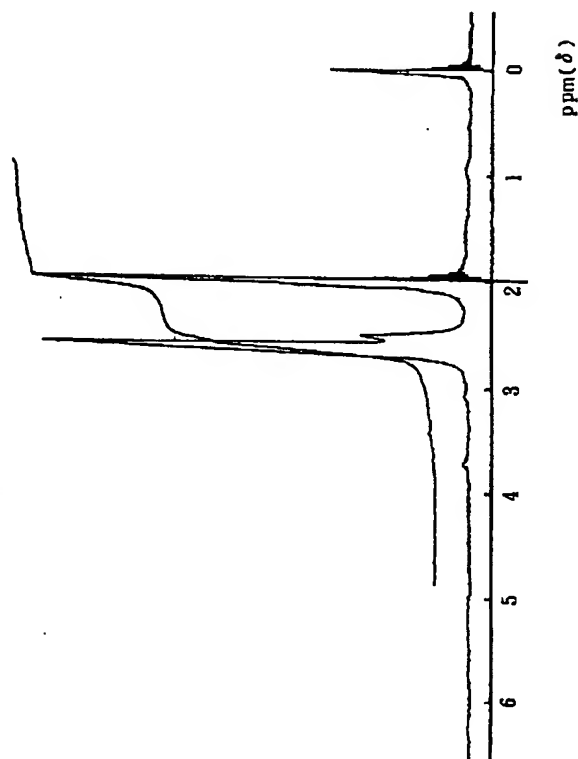
出願人 株式会社ナード研究所

代理人 弁理士 植木 久

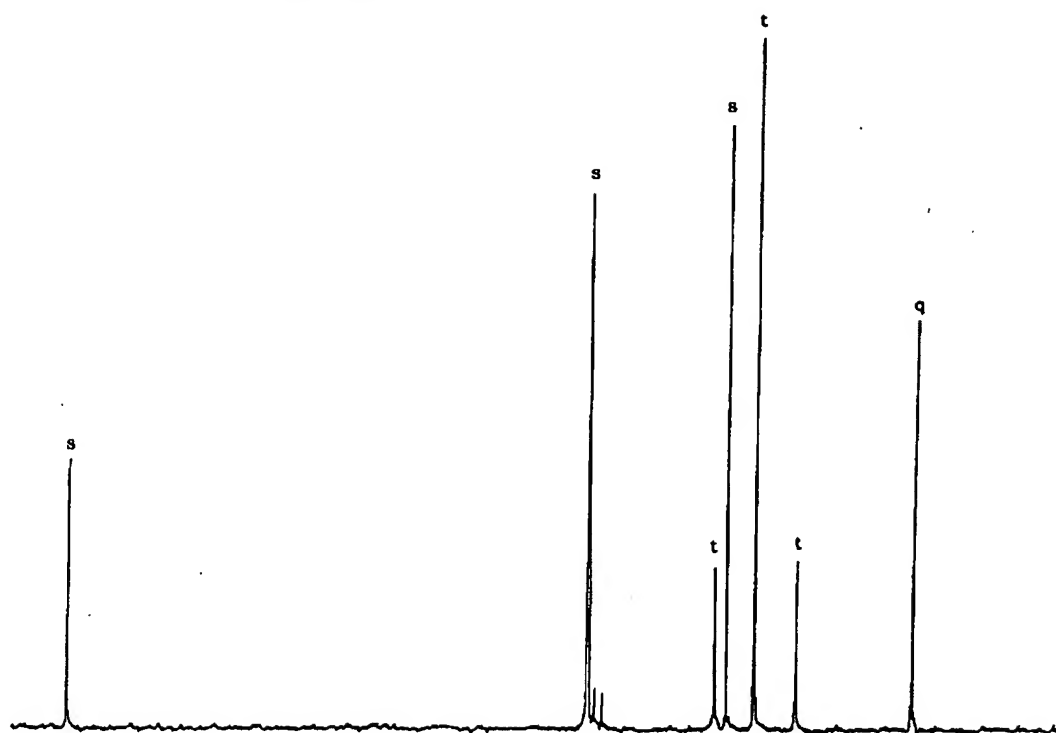
代理人 弁理士 浅草 栄



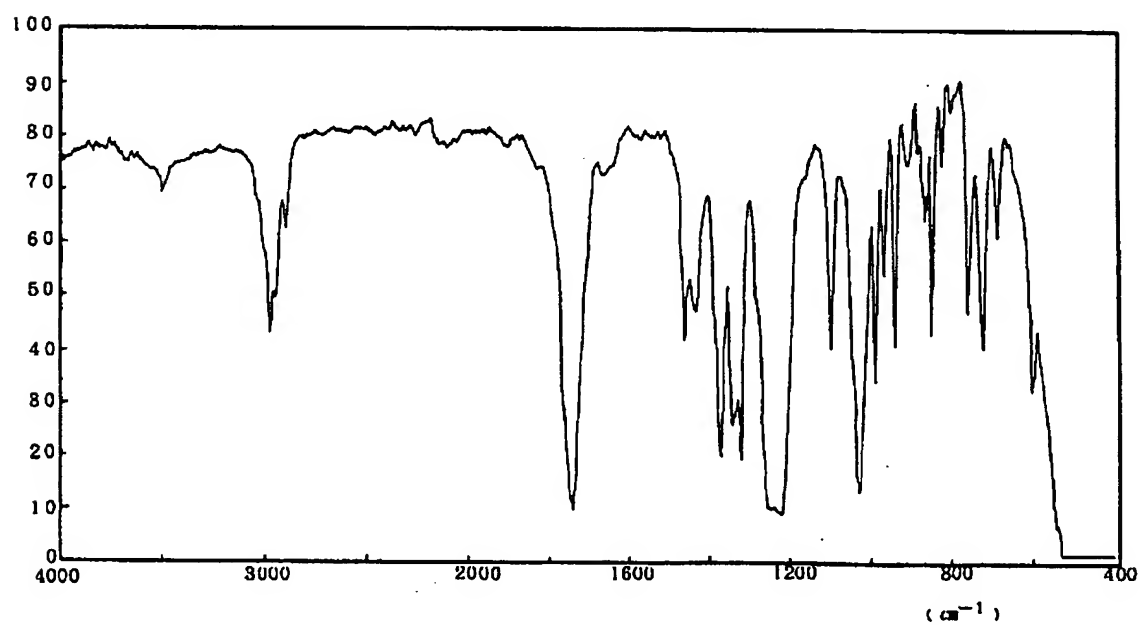
図  
1  
線



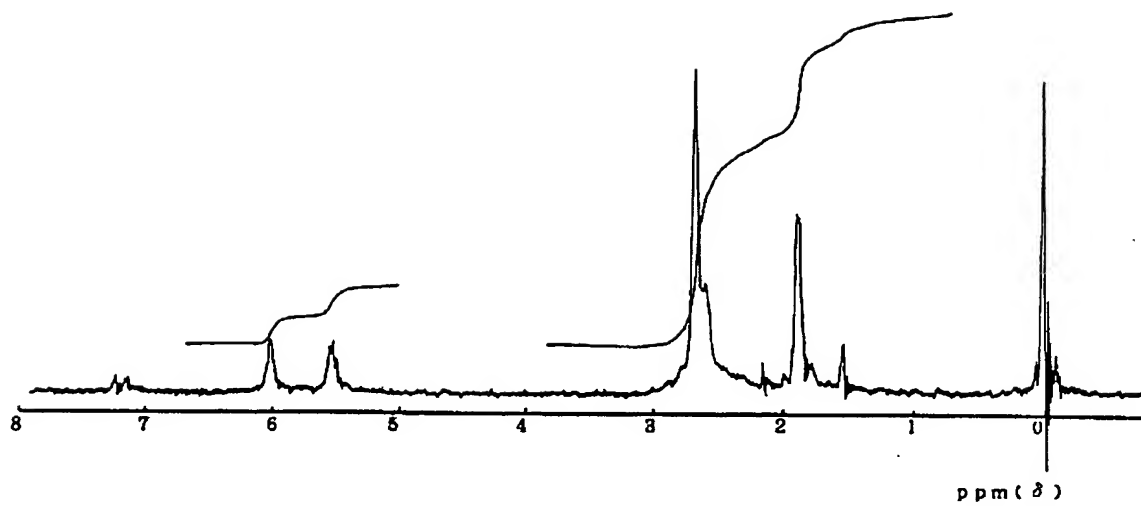
第 2 図



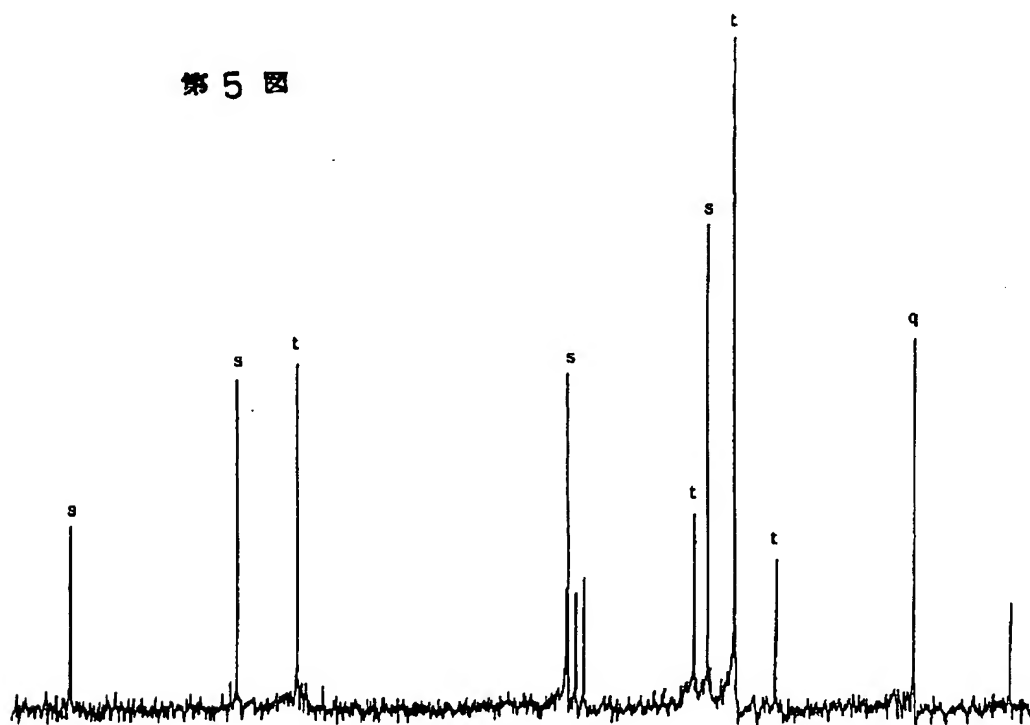
第 3 図



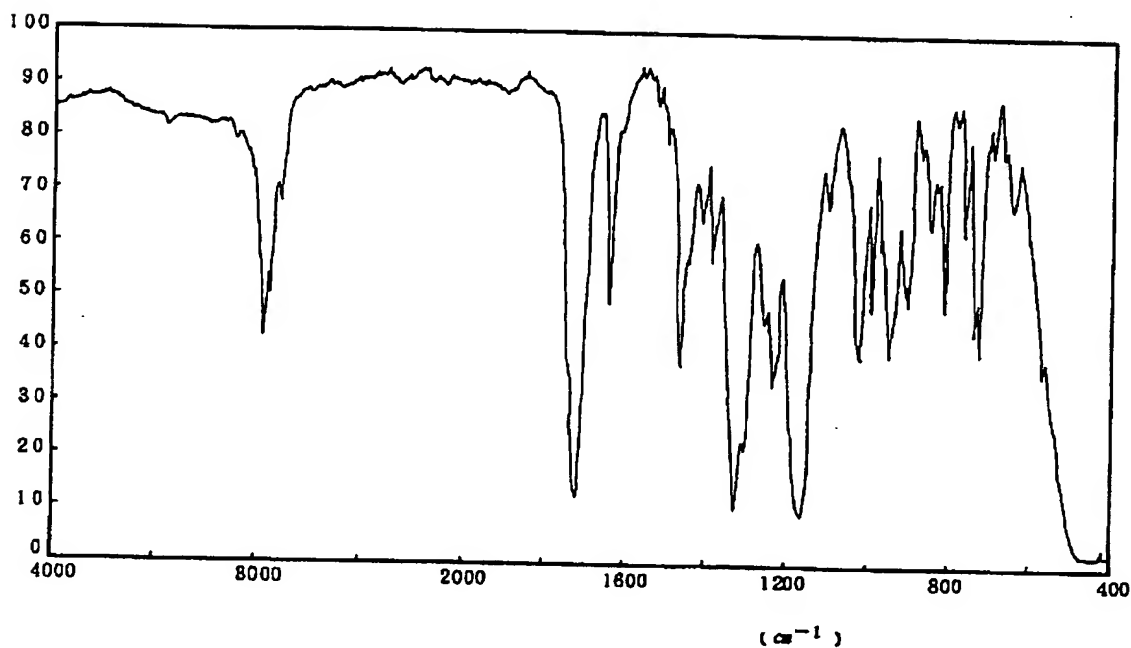
第 4 図



第 5 図



第 6 図



## 手続補正書

(自発)

昭和62年 7月15日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

## 1. 事件の表示

昭和62年特許願第141711号

## 2. 発明の名称

アダマンチルジアクリレートもしくはジメタ  
クリレート誘導体および該誘導体を重合成分  
とする重合体

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市大淀区豊崎3丁目9番7号

白水化学工業株式会社

代表者

奥野 隆

(他 1名)

## 4. 代理人

住 所 大阪市北区堂島2丁目3番7号 シンコービル407

氏 名 (7540) 井理士 樋木 久 (他1名)

電話 (06) 343-2325

## 5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 6. 補正の内容

別紙「正誤表」の通り訂正します。

## 正 誤 表

頁	行	誤	正
18	4	5, 7ジヒドロキシ	5, 7-ジヒドロキシ
19	10	確認された。	確認された。¹H-NMR及 び¹³C-NMRスペクトルを 第1, 2図に示す。
22	7	ル アダマンチル	ルアダマンチル